

徐梅, 祝青林, 朱玉强, 等. 2016. 近 20 年天津市酸雨变化特征及趋势分析. 气象, 42(4): 436-442.

## 近 20 年天津市酸雨变化特征及趋势分析<sup>\* 1</sup>

徐 梅<sup>1</sup> 祝青林<sup>2</sup> 朱玉强<sup>3</sup> 姚 青<sup>3</sup>

1 天津市气象信息中心, 天津 300074

2 大连气象台, 大连 116001

3 天津市气象科学研究所, 天津 300074

**提 要:** 根据 1992—2012 年的酸雨观测记录, 对天津市近 20 年的酸雨变化特征及长期趋势进行了统计分析。结果显示: 天津市的降水 pH 值范围变化较大, 1992—2012 年的降水 pH 值在 3.30~8.80 变化, pH 值低于 5.6 的酸性降水出现 182 次, 出现频率 21.2%。近 20 年来天津市降水 pH 值变化分两个阶段, 1992—2002 年降水 pH 年均值呈缓慢升高的趋势, pH 值平均年增长率约为  $0.13 \text{ a}^{-1}$ ; 2003—2012 年为降水 pH 值波动阶段, 增长趋势放缓, pH 值平均年增长率约为  $0.11 \text{ a}^{-1}$ 。近 20 年春季降水 pH 值变化趋势不明显, 夏、秋两季降水 pH 值呈明显增加趋势, 夏、秋季是主要影响天津的降水 pH 值长期变化趋势的季节。大气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的浓度与降水 pH 值呈负相关, 本地源和周边源都对天津市的降水酸度有影响。

**关键词:** 天津, 酸雨, pH, M-K 值, 污染物

**中图分类号:** P402

**文献标志码:** A

**doi:** 10.7519/j.issn.1000-0526.2016.04.006

## Characteristics and Variation Trend of Acid Rain in Tianjin During the Last 20 Years

XU Mei<sup>1</sup> ZHU Qinglin<sup>2</sup> ZHU Yuqiang<sup>3</sup> YAO Qing<sup>3</sup>

1 Tianjin Meteorological Information Centre, Tianjin 300074

2 Dalian Meteorological Observatory of Liaoning, Dalian 116001

3 Tianjin Institute of Meteorological Sciences, Tianjin 300074

**Abstract:** Based on the acid rain records over 20 years in Tianjin, characteristics and long-term trend of acid rain were analyzed. The results show that the precipitation pH varies in the range of 3.30—8.80, with a large averaged seasonal variation from 1992 to 2012. Totally, there are 182 acid rain events (pH below 5.6), and the frequency is 21.2%. The annual mean precipitation pH shows different variation patterns in the periods of 1992—2002 and 2003—2012. In the former period, it is a steady slow increasing trend and the averaged annual rate of precipitation pH is  $0.13 \text{ a}^{-1}$ , in the later period, the increasing trend slows down and the averaged annual rate of precipitation pH is  $0.11 \text{ a}^{-1}$ . The seasonal variations of the pH values are different in recent 20 years. There is no obvious changes in spring, but significant increasing trend in summer and autumn. Precipitation pH value in summer and autumn is the most important factor that affects the pH values of long-term trend in Tianjin. The analysis of correlation indicates that the precipitation pH value is negatively correlated with concentrations of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$ . Rainfall is acidic due to the influence of local air pollution in addition to the influence of the pollution source around Tianjin.

**Key words:** Tianjin, acid rain, pH, M-K, pollutant

\* 国家自然科学基金项目(41075004)资助

2015 年 1 月 20 日收稿; 2016 年 2 月 2 日收修定稿

第一作者: 徐梅, 主要从事环境观测方面的研究. Email: littlebear1997@sina.com

## 引言

酸雨,是因人类活动(或火山爆发等自然灾害)导致区域降水酸化的一种污染现象,对公众健康、工农业生产、生态环境以及全球变化都有重要的影响。酸雨是指 pH 值 $<5.60$  的大气降水。在降水的形成过程中,由于受到大气中  $\text{CO}_2$  和其他污染气体以及大气中悬浮颗粒物可溶解成分的影响,降水的 pH 值会呈现较大幅度的变化,因而降水的 pH 值是反映自然界降水特性以及受人类活动影响的重要指标之一(中国气象局,2005)。

受  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  排放持续增加的影响,20 世纪 70 年代以来,我国出现了长期的酸雨污染,其酸雨污染严重区域主要分布在长江以南、青藏高原以东地区。根据已有研究显示,1992—2006 年,西南地区的酸雨污染相对减轻,华南及华中地区的酸雨污染程度加重(汤洁等,2010;董蕙青等,2005);2005—2011 年,酸雨分布格局总体保持稳定,酸雨面积呈下降趋势,但是各地区的酸雨污染的变化趋势存在差异(解淑艳等,2012)。近年来随着我国能源消费方式和结构的不断调整 and 变化,各地环境治理和污染减排措施的实施到位,影响中国酸雨形势发展的因素日益多样和复杂化,一些长期的降水化学观测结果显示,  $\text{NO}_x$  对降水酸性的贡献率不断增加,中国的酸雨污染正在由硫酸型逐步向硫酸-硝酸型演变(汤洁等,2010;王文兴等,2009;张楚莹等,2008;Huang et al,2008;高俊等,2012;唐蓉等,2012)。

京津冀地区人口密度高、经济发达、能源消耗总量大,其酸雨污染时空分布及其长期变化特点受到不少学者关注。徐梅等(2009)曾对京津地区三个站点大气降水 pH 值的季节变化特征进行了分析,三个站点在冬季、春季和初夏基本一致,酸雨频率秋、冬季高,而春季和初夏低,但三个站点的大气降水、pH 值和酸雨频率变化趋势差异显著。对京津地区酸雨长期变化趋势的分析显示,在 1993—2002 年北京地区的降水酸度总体稳定,而 2003—2008 年呈逐年增强趋势;天津在 20 世纪 90 年代初酸雨较为明显,但其后至 2006 年酸雨污染状况呈较稳定的持续改善趋势(徐梅等,2009;2007;汤洁等,2007;侯青等,2012)。

天津城市气候监测站自 1992 年开始酸雨观测,至今已积累了二十多年的观测资料。天津作为我国

北方的特大型工业城市,其环境状况的变化对于京津冀地区的整体大气环境有重要的影响,通过分析天津地区酸雨的长序列观测资料,不仅可以为天津的城市环境治理提供科学依据,还可以为京津冀地区的区域环境大气污染质量评估提供重要的信息。

## 1 资料来源与分析方法

### 1.1 资料来源

天津城市气候观测站自 1992 年 6 月开始酸雨观测,观测任务为测量降水量超过 1.0 mm 的降水 pH 值和降水电导率,观测地点( $39^{\circ}04'N$ 、 $117^{\circ}12'E$ )位于天津市区东北方向,海拔 2.2 m,周围环境为城市建筑群,东邻立交桥,三面被城市建筑包围。本文分析所用气象资料均来自本站的地面气象观测。

### 1.2 酸雨观测资料及统计分析方法

酸雨观测中,采用上海产雷磁 PHS-3B 型精密 pH 计和 DDS-307 型电导率仪分别测量降水 pH 值和电导率( $\kappa$  值,下同)。每日 08 时(北京时)为酸雨观测降水采样的日界,当日 08 时至次日 08 时为一个降水采样日。在一个降水采样日内,无论降水是否有间隔及间隔长短,降水量达到 1.0 mm 时,必须采集一个日降水样品。

酸雨是指 pH 值 $<5.6$  的大气降水,其中降水 pH 值 $\geq 4.5$  且 $<5.6$  为弱酸雨;降水 pH 值 $<4.5$  的为强酸雨。全部酸雨观测数据采用  $\kappa$ -pH 不等式方法(汤洁等,2013;巴金等,2008;孙根厚等,2013)进行了校验,未通过校验的数据不参与统计计算。年均降水 pH 值采用氢离子浓度  $[\text{H}^+]$ -降水量加权法计算。酸雨频率为全年出现的酸雨次数除以当年酸雨观测总次数(即完成降水 pH 测量的总次数)。

本文采用 Mann-Kendall 非参数统计方法(Kendall,1975)对天津市 1992—2012 年的降水 pH 值进行趋势分析。该方法是世界气象组织推荐并已广泛使用的一种方法,是适合于水文气象等数据趋势分析的非参数统计分析方法。Kendall 统计量  $\tau$ 、方差  $\sigma_{\tau}^2$  和标准化变量  $M$  的计算式分别为:

$$M = \frac{\tau}{\sigma_{\tau}}$$
$$\tau = \frac{4S}{N(N-1)} - 1$$

$$\sigma_r^2 = \frac{2(2N+5)}{9N(N-1)}$$

式中,  $S$  为降水系列所有对偶观测值 ( $X_i, X_j, i < j$ ) 中  $pH_i < pH_j$  出现的次数;  $N$  为系列长度; 取  $\alpha = 0.05$  的显著水平检验结果 (Kendall, 1975)。

## 2 降水 pH 值的变化特征

### 2.1 变化范围

图 1 为 1992—2012 年天津市降水 pH 值变化情况。由图可见, 天津市的降水 pH 值变化范围较大, 1992—2012 年的降水 pH 值在 3.30~8.80 变化, pH 值  $< 5.6$  的酸性降水出现 182 次, 酸雨频率为 21.2%, 其中 pH 值  $< 4.5$  的强酸性降水出现 44 次, 强酸雨频率为 5.1%, pH 值在 4.5~5.6 的弱酸性降水出现 137 次, 其频率为 16.0%。

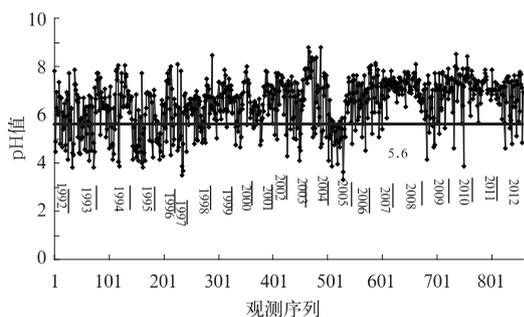


图 1 1992—2012 年天津市降水 pH 值变化  
Fig. 1 Variation of precipitation pH in Tianjin during 1992—2012

### 2.2 年际变化特征

图 2 为天津市降水年平均 pH 值和酸雨频率、强酸雨频率的逐年变化情况。由图可知, 天津市降水年平均 pH 值、酸雨频率、强酸雨频率的变化范围分别为 3.99~6.96、0%~52.2% 和 0%~21.4%, 其长期变化趋势可以分为两个阶段。1992—2002 年降水 pH 年均值呈缓慢升高的趋势, pH 值平均年增长率约为  $0.13 \text{ a}^{-1}$ , 1999 年降水 pH 年均值达到 6.08, 为这阶段的最高值。1992—2002 年的酸雨频率和强酸雨频率整体呈现下降趋势, 酸雨频率的平均年变率约为  $-3.28 \% \cdot \text{a}^{-1}$ , 强酸雨频率的平均年变率约为  $-1.88 \% \cdot \text{a}^{-1}$ 。2003—2012 年为降水 pH 值波动增加阶段, 降水年平均 pH 值波动较大,

pH 值平均年增长率约为  $0.11 \text{ a}^{-1}$ , 2005 年降水 pH 年均值 3.99 为近 20 年的最低值, 酸雨频率达到 52.2%, 这主要是因为 2005 年夏季出现的几次较大降水量的降水过程测量的降水 pH 值较低, 经加权计算后导致年均 pH 值偏低。2008 年降水 pH 年均值 6.96 为近 20 年的最高值。近 20 年年降水量在 323.6~737.3 mm 波动。用 Mann-Kendall 非参数统计方法对天津市 1992—2012 年的降水 pH 值进行趋势分析, 年均降水 pH 值的 M-K 值为 2.47, pH 值平均年增长率约为 0.06, 表明天津市的 pH 值整体呈现升高趋势, 酸雨污染状况整体趋向改善。

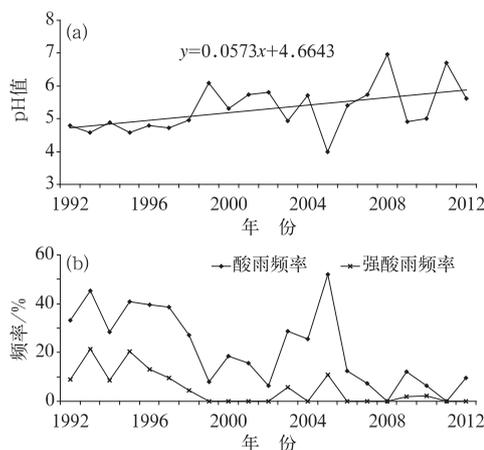


图 2 1992—2012 年天津市降水 pH 值(a)和酸雨、强酸雨频率(b)逐年变化

Fig. 2 Annual variations of mean pH value and acid rain/heavy acid rain frequencies in Tianjin during 1992—2012

### 2.3 季节变化特征

从天津市多年降水 pH 值月均变化 (图 3) 来看, 季节变化明显, 在 4.20~6.39 变化, 高值出现在春季的 3 和 4 月, 低值主要出现在冬季的 2 和 12 月。各月中值差异不太大, 主要在 6.19~7.09 波动, 高值同样出现在春季。如图 3 所示, 天津地区的降水主要集中在夏季的 6—8 月, 冬季及初春的 12 月及 1—3 月的月均降水量不足 10 mm。因冬季的有效降水 (降水量  $\geq 1.0 \text{ mm}$ ) 较少, 测量的降水 pH 值次数少, 有些年份出现有效降水次数为 0, 故未统计冬季降水年均 pH 值。图 4 给出了天津市春、夏、秋季降水 pH 值的逐年变化情况。

春季的降水 pH 值普遍高于夏、秋季节, 这与春季的沙尘天气有一定关系, 沙尘天气较多会对降水

酸度有缓冲作用,沙尘天气出现日数见表 1,出现沙尘日数较多的 2000、2001 和 2002 年春季的降水 pH 值都较高。用 Mann-Kendall 非参数统计方法对天津市 1992—2012 年的降水 pH 值进行趋势分析,春季降水 pH 值的 M-K 值为 -0.19, pH 值平均年增长率约为 0.0,表明近 20 年春季降水 pH 值变化趋势不明显。

除了 2005、2009 和 1997 年以前夏季降水 pH 值均低于 5.0,近几年夏季降水 pH 值都保持在一个较高水平。2005 年夏季降水 pH 值为近 20 年的最低值 3.92,主要是由于 2005 年夏季几次较大降水过程测量的降水 pH 值都比较小,经加权计算得出的夏季降水平均 pH 值较小。夏季降水 pH 值的 M-K 值为 2.36, pH 值平均年增长率约为 0.05,表明近 20 年夏季降水 pH 值呈明显增加趋势。

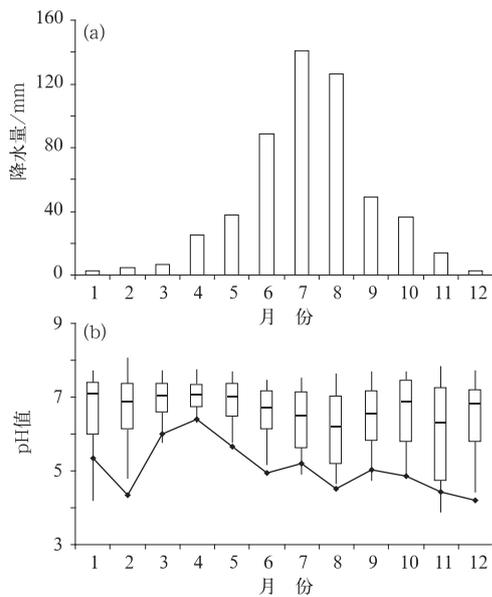


图 3 1992—2012 年天津市月降水(a)和降水 pH 值月均值(b)的变化  
(图 3b 中“◆”表示累年月平均 pH 值,“—”表示中值,矩形表示中心 50%数据的分布范围,垂直线表示中心 80%数据的分布范围)

Fig. 3 Annual variation of the monthly precipitation (a) and monthly average rainfall pH value (b) in Tianjin during 1992—2012  
(“◆” stands for the multi-year monthly pH averages, “—” for the medians, rectangles for the ranges between 25% percentiles and 75% percentiles, and vertical lines for the ranges between 10% percentiles and 90% percentiles, of the monthly pH values and the monthly conductivities, respectively)

表 1 1992—2012 年天津沙尘日数 (单位: d)

Table 1 Sand storm days in Tianjin during 1992—2012 (unit: d)

年份	扬尘	扬沙	沙尘暴	总计
1992	0	2	0	2
1993	1	4	0	5
1994	0	1	0	1
1995	3	4	0	7
1996	0	1	0	1
1997	0	3	0	3
1998	0	0	0	0
1999	0	0	0	0
2000	3	9	0	12
2001	1	7	0	8
2002	5	6	0	11
2003	0	1	0	1
2004	1	3	0	4
2005	3	1	0	4
2006	6	2	0	8
2007	1	0	0	1
2008	3	1	0	4
2009	1	0	0	1
2010	2	0	0	2
2011	3	1	0	4
2012	2	0	0	2

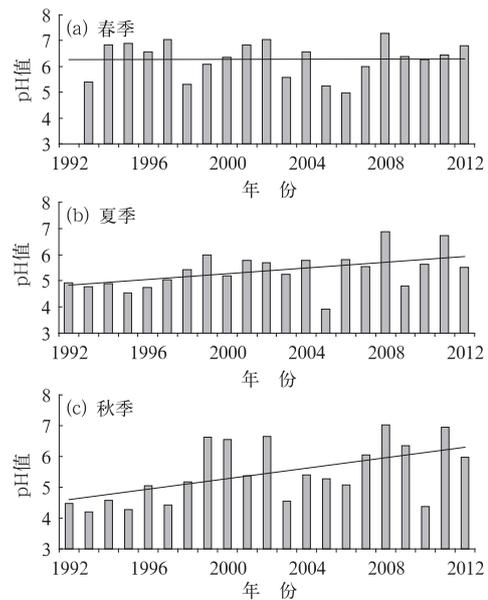


图 4 1992—2012 年天津市降水 pH 值的春季(a)、夏季(b)和秋季(c)的逐年变化  
Fig. 4 Seasonal variation in pH value in Tianjin during 1992—2012  
(a) spring, (b) summer, (c) autumn

1998 年以前秋季降水 pH 值都较小,1998 年以后降水 pH 值水平较高。近 10 年的秋季降水 pH 低值出现在 2003 和 2010 年,分别为 4.55 和 4.38。

秋季降水 pH 值的 M-K 值为 2.6, pH 值平均年增长率约为 0.08, 表明近 20 年秋季降水 pH 值呈明显增加趋势。

对天津多年春、夏、秋季降水 pH 值与年降水 pH 值变化进行相关分析, 计算相关系数分别为 0.39、0.95 和 0.77, 夏、秋季的相关性较高, 降水 pH 值年增长率也最接近 21 年的降水 pH 值年增长率 0.06, 可见夏、秋季是主要影响天津的降水 pH 值长期变化趋势的季节。

### 3 主要污染物排放对降水酸性的影响

#### 3.1 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 的浓度与降水 pH 的相关分析

酸雨的产生与大气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  等酸性气体和大气中悬浮颗粒物有密切关系(胡敏等, 2005; 霍铭群等, 2009; 王文兴等, 1993), 用近 10 年天津市环保局观测的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的全市平均浓度值与降水 pH 值进行相关分析。图 5 为 2002—2011 年天津市  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的年平均浓度, 由图可知,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的浓度呈下降趋势, 2005 年  $\text{SO}_2$  的年平均浓度为  $0.076 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 是近 10 年最大值, 2005 年以后  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的浓度下降趋势明显。为了更好地说明  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的浓度与降水 pH 值的相关性关系, 对 2002—2011 年天津市  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的年平均浓度与年降水 pH 值进行相关性分析,  $\text{SO}_2$  浓度与降水 pH 值呈负相关, 相关系数为  $-0.49$ ,  $\text{NO}_2$  浓度与降水 pH 值也呈负相关, 相关系数为  $-0.46$ , 说明  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的浓度对降水酸性有一定影响。

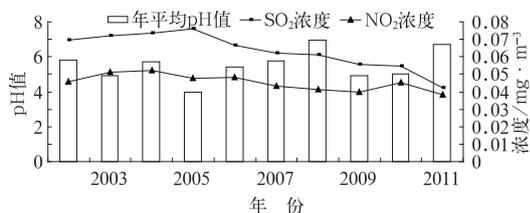


图 5 2002—2011 年天津市降水 pH 值与  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的年平均浓度变化

Fig. 5 Annual variation of mean pH value and  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  concentration in Tianjin during 2002—2011

#### 3.2 污染物排放量对降水酸度的影响

天津市的酸雨不仅受本地排放影响, 也受周边

地区排放的污染物长距离输送的影响。图 6 给出了天津、北京、河北的  $\text{SO}_2$  排放总量逐年变化(天津市统计局, 1993; 1994; 1995; 1996; 1997; 1998; 1999; 2000; 2001; 2002; 2003; 2004; 2005; 2006; 2007; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2013; 中华人民共和国环境保护部, 1993; 1994; 1995; 1996; 1997; 1998; 1999; 2000; 2001; 2002; 2003; 2004; 2005; 2006; 2007; 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2013)。尽管 20 世纪 90 年代三地的  $\text{SO}_2$  排放数据有个别缺漏, 从图 6 仍可见 21 年间三地  $\text{SO}_2$  排放的不同变化趋势。21 年间, 天津的  $\text{SO}_2$  排放总量除在 1998—2002 年相对较低外, 其变化趋势总体上相对平缓; 北京地区的  $\text{SO}_2$  排放总量则呈现持续下降的趋势, 尤其在 20 世纪 90 年代的后期, 其下降趋势更加显著; 河北省的  $\text{SO}_2$  排放总量高于北京和天津的总和, 在 2006 年前, 除 2000—2002 年期略有下降外, 总体上呈现持续增加的趋势, 但是在 2007 年后也出现了波动下降的趋势。从 21 年间天津的降水 pH 平稳增加的长期趋势看, 天津地区的降水酸性不仅受本地排放的影响, 还较明显地受到了邻近地区, 如北京、河北等地的  $\text{SO}_2$  等污染物排放和长距离输送的影响。这一问题值得进一步探讨和研究。

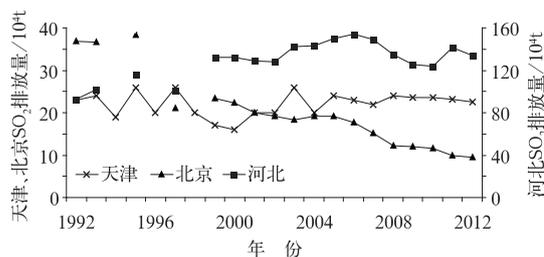


图 6 1992—2012 年天津、北京、河北 3 省(市)  $\text{SO}_2$  排放量的逐年变化

Fig. 6 Annual variation of the  $\text{SO}_2$  emissions in Tianjin, Beijing, Hebei during 1992—2012

## 4 结 论

(1) 天津市的降水 pH 值变化范围较大。1992—2012 年的降水 pH 值在 3.30~8.80 变化, pH 值  $< 5.6$  的酸性降水出现 182 次, 出现频率 21.2%, pH 值  $< 4.5$  的强酸性降水出现 44 次, 出现频率 5.1%, pH 值在 4.5~5.6 的弱酸性降水出现 137 次, 出现频率 16.0%。天津市降水年平均 pH 值变

化可以分为两个阶段。1992—2002年降水 pH 年均值呈缓慢升高的趋势,2003—2012年为降水 pH 值波动阶段,增长趋势放缓。

(2) 天津市降水 pH 月均值呈现明显季节性变化,春季高,冬季低。近20年春季降水 pH 值变化趋势不明显,夏、秋两季呈增加趋势。用 Mann-Kendall 非参数统计方法对天津市 1992—2012 年的降水 pH 值进行趋势分析得出:近20年天津夏、秋两季呈增加趋势。夏季也是主要的降水季节,可见夏、秋两季是主要影响天津的降水 pH 值长期变化趋势的季节。

(3)  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的大气浓度与降水 pH 值呈负相关,相关系数分别为  $-0.49$  和  $-0.46$ ,大气中较高的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  浓度有助于降水酸性的增加。本地源和周边源都对降水酸度有影响,大范围的  $\text{SO}_2$  排放和长距离输送对天津地区的影响需要进一步研究。

## 参考文献

- 巴金,汤洁,王淑凤,等. 2008. 重庆地区近 10 年酸雨时空分布和季节变化特征分析. 气象, 34(9):81-88.
- 董惠青,黄海洪,高安宁,等. 2005. 影响广西酸雨的大气环流特征分析. 气象, 31(10):51-55.
- 高俊,郑有飞,陈书涛. 2012. 2007—2008 年南京江北工业区大气降水化学特征. 大气科学学报, 35(6):697-701.
- 胡敏,张静,吴志军. 2005. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用. 中国科学 化学, 35(2):169-176.
- 侯青,赵艳霞. 2012. 北京市酸雨变化趋势及成因分析. 自然灾害学报, 21(2):118-125.
- 霍铭群,孙倩,谢鹏,等. 2009. 大气颗粒物和降水化学特征的相互关系. 环境科学, 30(11):3159-3166.
- 孙根厚,汤洁. 2013. 1992—2010 年泰山地区酸雨变化特征及其趋势分析. 气象, 39(3):347-354.
- 汤洁,巴金. 2013. 酸雨观测中 pH 测量负偏差的统计分析. 应用气象学报, 24(1):55-64.
- 汤洁,徐晓斌,巴金,等. 2007. 近年来京津地区酸雨形势变化的特点分析——气溶胶影响的探讨. 中国科学院研究生院学报, 24(5):667-67.
- 汤洁,徐晓斌,巴金,等. 2010. 1992—2006 年中国降水酸度的变化趋势. 科学通报, 55(8):705-721.
- 唐蓉,王体健,石春娥,等. 2012. 合肥市降水化学组成成分分析. 气象科学, 32(4):459-465.
- 天津市统计局. 1993. 天津统计年鉴(1993). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 1994. 天津统计年鉴(1994). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 1995. 天津统计年鉴(1995). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 1996. 天津统计年鉴(1996). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 1997. 天津统计年鉴(1997). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 1998. 天津统计年鉴(1998). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 1999. 天津统计年鉴(1999). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2000. 天津统计年鉴(2000). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2001. 天津统计年鉴(2001). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2002. 天津统计年鉴(2002). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2003. 天津统计年鉴(2003). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2004. 天津统计年鉴(2004). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2005. 天津统计年鉴(2005). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2006. 天津统计年鉴(2006). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2007. 天津统计年鉴(2007). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2008. 天津统计年鉴(2008). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2009. 天津统计年鉴(2009). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2010. 天津统计年鉴(2010). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2011. 天津统计年鉴(2011). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2012. 天津统计年鉴(2012). 北京:中国统计出版社.
- 天津市统计局. 2013. 天津统计年鉴(2013). 北京:中国统计出版社.
- 王文兴,许鹏举. 2009. 中国大气降水化学研究进展. 化学进展, 21(2/3):266-281.
- 王文兴,岳燕珍,张婉华,等. 1993. 影响我国降水酸性因素的研究. 中国环境科学, 13(6):401-407.
- 解淑艳,王瑞斌,郑皓皓. 2012. 2005—2011 年全国酸雨状况分析. 环境监控与预警, 4(5):33-37.
- 徐梅,郑勇,易笑园. 2007. 天津市酸雨及其成因初探. 气象科技, 35(6):792-796.
- 徐梅,祝青林,王丽娜,等. 2009. 京津地区酸雨变化特征及趋势分析. 气象, 35(11):78-83.
- 张楚莹,王书肖,邢佳,等. 2008. 中国能源相关的氮氧化物排放现状与发展趋势分析. 环境科学学报, 28(12):2470-2479.
- 中国气象局. 2005. 酸雨观测业务规范. 北京:气象出版社.
- 中华人民共和国环境保护部. 1993. 中国环境年鉴(1993). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 1994. 中国环境年鉴(1994). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 1995. 中国环境年鉴(1995). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 1996. 中国环境年鉴(1996). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 1997. 中国环境年鉴(1997). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 1998. 中国环境年鉴(1998). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 1999. 中国环境年鉴(1999). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2000. 中国环境年鉴(2000). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2001. 中国环境年鉴(2001). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2002. 中国环境年鉴(2002). 北京:中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2003. 中国环境年鉴(2003). 北京:中国环境年鉴社.

- 中华人民共和国环境保护部. 2004. 中国环境年鉴(2004). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2005. 中国环境年鉴(2005). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2006. 中国环境年鉴(2006). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2007. 中国环境年鉴(2007). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2008. 中国环境年鉴(2008). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2009. 中国环境年鉴(2009). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2010. 中国环境年鉴(2010). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2011. 中国环境年鉴(2011). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2012. 中国环境年鉴(2012). 北京: 中国环境年鉴社.
- 中华人民共和国环境保护部. 2013. 中国环境年鉴(2013). 北京: 中国环境年鉴社.
- Huang Y L, Wang Y L, Zhang L P. 2008. Long-term trend of chemical composition of wet atmospheric precipitation during 1986–2006 at Shenzhen City, China. *Atmos Environ*, 42(16): 3740-3750.
- Kendall M G. 1975. *Rank Correlation Methods*. London: Griffin.